This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
 - GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-072472

(43) Date of publication of application: 07.03.2000

1)Int.CI.

C03C 3/087 CO3C 3/093 H01J 17/16

1)Application number: 10-236971

(71)Applicant: NIPPON SHEET GLASS CO LTD

2)Date of filing:

24.08.1998

(72)Inventor: KOYAMA AKIHIRO

YOSHII TETSURO TANAKA HIROYUKI

1) HEAT-RESISTANT GLASS COMPOSITION AND PLASMA DISPLAY PANEL USING IT

1)Abstract:

¿OBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass composition which has a strain point and expansion coefft. suitable · a glass substrate of a plasma display panel and which can be molten and formed by a floating method.)LUTION: This composition comprises, by wt.%, 50 to 54.9 SiO2, 10.5 to 18 Al2O3, 1 to 6 ZrO2, 0 to 3 B2O3, 0 1 Li2O, 0 to 10 Na2O, 0 to 15 K2O, 0 to 8 MgO, 4 to 8 CaO, 0 to 4 SrO, 3 to 12 BaO, 0 to 3 TiO2, 0 to 2 ZnO, 0 1 SO3+Sb2O3, ≥70.1 SiO2+Al2O3+ZrO2, 6 to 19 Li2O+Na2O+K2O, and 10 to 19 MgO+CaO+SrO+BaO. The mposition has 75 to 95×10-7/°C average expansion coefficient from 50°C to 240°C, ≥650°C transition temp., ≤ 300°C melting temp., ≤1,135°C devitrification temp, and the devitrification temp, is lower than the working temp.

GAL STATUS

ate of request for examination]

ate of sending the examiner's decision of rejection] nd of final disposal of application other than the aminer's decision of rejection or application converted gistration] ate of final disposal for application] atent number) ate of registration] umber of appeal against examiner's decision of

ate of requesting appeal against examiner's decision of

ection

ate of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JOTICES *

pan-Patent Office is not responsible for any nages caused by the use of this translation.

'his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

*** shows the word which can not be translated.

n the drawings, any words are not translated.

AIMS

aim(s)] aim 1] It displays by weight % and is the following presentation. SiO2: 50-54.9aluminum2O3: 10.5-18ZrO2: 1-6B-3: 0-3Li2O: 0-1Na2O: 0-10K2O: 0-15MgO: more than 0-8CaO:4-8SrO:0-4BaO:3-12TiO2:0-3ZnO:0-3+Sb2O3:0-1SiO2+aluminum2O3+ZrO2:70.1Li2 O+NaaO+K2O:6-19 MgO+CaO+SrO+BaO:10-19 -- and The tr-resisting-glass constituent whose transition point the average expansion coefficient of 50-350 degrees C is 75 - 10.5-18ZrO2: 1-6B-3: 0-3Li2O: 0-10K2O: 0-10K2O: 0-15MgO: more than 0-8CaO:4-8SrO:0-4BaO:3-12TiO2:0-3ZnO:0-32nO:0-3-15iO2+aluminum2O3+ZrO2:70.1Li2 O+NaaO+K2O:6-19 MgO+CaO+SrO+BaO:10-19 -- and The tr-resisting-glass constituent whose transition point the average expansion coefficient of 50-350 degrees C is 75 - 10.5-18ZrO2: 1-6B-3: 0-3Li2O: 0-10K2O: 0-10K2O: 0-15MgO: more than 0-8CaO:4-8SrO:0-4BaO:3-12TiO2:0-3ZnO:0-3ZnO:0-3XnO:0-1SiO2+aluminum2O3+ZrO2:70.1Li2 O+NaaO+K2O:6-19 MgO+CaO+SrO+BaO:10-19 -- and The tr-resisting-glass constituent whose transition point the average expansion coefficient of 50-350 degrees C is 75 - 10.5-18ZrO2: 1-6B-3-10/

aim 2] The heat-resisting-glass constituent according to claim 1 with which melting temperature is characterized by 00 degrees C or less and devitrification temperature having 1135 degrees C or less and devitrification temperature

ver than working temperature.

aim 3] It displays by weight % and is the following presentation. SiO2: 52.5-54.5aluminum2O3: 11.0-15ZrO2: 2.5-B-2O3: 0-2Li2O: 0-0.5Na2O: 4-7K2O: 4-10MgO: more than 0-6CaO:4-7SrO:0-4BaO:4-9TiO2:0-1ZnO:0-O3+Sb2O3:0-1SiO2+aluminum2O3+ZrO2:70.5Li2 O+Na2 O+K2O:9-15 MgO+CaO+SrO+BaO:12-19 -- and The it-resisting-glass constituent according to claim 1 or 2 characterized by for the average expansion coefficient of 50-0 degrees C being 80 - 90x10-7/degree C, and the transition point being 660 degrees C or more.

aim 4] The heat-resisting-glass constituent according to claim 1 to 3 characterized by making specific gravity or less

o 2.75.
aim 5] The plasma display panel which has the substrate which consists of a heat-resisting-glass constituent

ording to claim 1 to 4.

anslation done.]

IOTICES *

an Patent Office is not responsible for any lages caused by the use of this translation.

his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

*** shows the word which can not be translated.

1 the drawings, any words are not translated.

TAILED DESCRIPTION

etailed Description of the Invention]

eld of the Invention] This invention relates to the glass constituent suitably used as glass substrates, such as displays, h as a liquid crystal display panel, an electroluminescence display panel, a plasma display panel (it is called lowing PDP), a field emission display panel, and a fluorescent indicator tube, especially a substrate for PDP about heat-resistant glass constituent which has the transition point higher than an expansion coefficient comparable as the ss of a soda lime silica presentation used as a windowpane for construction, and the transition point which the glass

Ю21

escription of the Prior Art] As for the presentation of the glass substrate used for a display, various constituents are icated according to the format of a display. PDP attracts attention by the large area as a display for wall tapestry Hision TV of a direct viewing type, and, as for the glass substrate for PDP, the glass plate of the soda lime silica sentation for general construction has been used conventionally. At the production process of PDP, hot heat atment of the range of 500-600 degrees C is made at the process which performs baking of the electrode to a glass ostrate top, formation of a dielectric, formation of a septum, formation of a fluorescent substance, etc. 103] In case the heat shrink of the glass substrate generated in these heat treatment processes sets the pattern of a play at degree process, it causes a location gap at the time of making the glass substrate on a side front, and the glass istrate on a background rival. For this reason, in order to manufacture large-sized or high definition PDP, it is

juired to manage the value of the rate of a heat shrink of a glass substrate and its dispersion. Since an insulating paste, ealing frit, etc. are used for the further above-mentioned heat treatment, it is required that these and coefficient of rmal expansion should match a glass substrate. for this reason, the average coefficient of thermal expansion of 50-0 degrees C of a glass substrate -- about 75-95x10-7/degree C -- 80 - 90x10-7/degree C is required preferably. In ler to make small contraction of the dimension of the glass by heat treatment, it is necessary to use the high glass of transition point.

)04] Although the alkali-free-glass substrate used for a liquid crystal display has the high transition point, since the pansion coefficient is small, it does not fit the application of PDP. Although the glass of the above-mentioned soda ne silica presentation used conventionally is manufactured on the other hand with the float glass process (how to slush solution glass on tin bath and fabricate it to tabular) which can manufacture the glass plate of a large area cheaply in ge quantities and the value of an expansion coefficient fills the demand for PDP, the transition point is about 550 grees C, and if 500-600-degree C heat treatment is performed, a big heat shrink will be produced, and it cannot be d to large-sized or high definition PDP that it is not necessarily suitable. It is because heat deformation cannot take ice easily that a glass transition point is higher than the heat treatment temperature at the time of PDP manufacture 50 grees C or more.

005] In order to solve the above-mentioned trouble, the glass constituent with which the expansion coefficient was ne transition point] suitable for the application of PDP above 660 degrees C is indicated by JP,9-255355,A, JP,9-

5356, A, JP, 9-301732, A, and JP, 9-301733, A.

006] Since [with little SiO2] the glass currently indicated by JP,9-255355,A and JP,9-255356,A has many alkaline rth oxides, devitrification temperature is quite higher than working temperature, shaping by the float glass process is ficult for it, and since specific gravity is over 3.0, it is not practical as a substrate for PDP. Moreover, the glass of the lication to JP,9-301732,A or JP,9-301733,A has light specific gravity, and although devitrification temperature is wer than the transition point, since melting temperature is near and working temperature is 1200 degrees C or more, it difficult [it] for 1700 degrees C at a float glass process melting and to fabricate.

07] blem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it a technical problem to obtain the glass constituent ch has the thermal resistance which was obtained in order to solve the trouble which the above-mentioned glass stituent has, was suitable for melting by the float glass process, and shaping, and was especially suitable for PDP, an expansion coefficient.

081 eans for Solving the Problem] Claim 1 is displayed by weight % and is the following presentation. SiO2: 50-9aluminum2O3: 10.5-18ZrO2: 1-6B-2O3: 0-3Li2O: 0-1Na2O: 0-10K2O: 0-15MgO: more than 0-8CaO:4-8SrO:0-1O:3-12TiO2:0-3ZnO:0-2SO3+Sb2O3:0-1SiO2+aluminum2O3+ZrO2:70.1Li2 O+NaaO+K2O:6-19 O+CaO+SrO+BaO:10-19 -- and It is the heat-resisting-glass constituent whose transition point the average ansion coefficient of 50-350 degrees C is 75 - 95x10-7/degree C, and is 650 degrees C or more. 09] Claim 2 is characterized by the melting temperature of glass having [1600 degrees C or less and devitrification perature] 1135 degrees C or less and devitrification temperature lower than working temperature in claim 1. 10] Claim 3 is displayed by weight % in claims 1 or 2, and is the following presentation. SiO2: 52.5-5aluminum2O3: 11.0-15ZrO2: 2.5-5.5B-2O3: 0-2Li2O: 0-0.5Na2O: 4-7K2O: 4-10MgO: more than 0-6CaO:4-O:0-4BaO:4-9TiO2:0-1ZnO:0-1SO3+Sb2O3:0-1SiO2+aluminum2O3+ZrO2:70.5Li2 O+Na2 O+K2O:9-15 O+CaO+SrO+BaO:12-19 -- and It is characterized by for the average expansion coefficient of 50-350 degrees C ng 80 - 90x10-7/degree C, and the transition point being 660 degrees C or more. 11] Claim 4 is characterized by making specific gravity or less into 2.75 in either of claims 1-3.

nbodiment of the Invention] The reason for presentation limitation in this invention is as follows.

)2: SiO2 is the network former of glass. At less than 50 % of the weight, the transition point of glass becomes low. the other hand, at 55 % of the weight or more, dissolution nature worsens and shaping with a float glass process comes difficult. Therefore, 50 - 54.9 % of the weight and further 52.5 - 54.5% of the weight of the range is used

13] aluminum2O3:aluminum 2O3 is a component effective in getting the transition point of glass. At less than 10.5 of the weight, the transition point of glass falls, and if 18 % of the weight is exceeded on the other hand, ritrification will become easy to take place. Therefore, 10.5 - 18 % of the weight and further 11 - 15% of the weight

the range is used suitably.

14] ZrO2: ZrO2 is a component effective in getting the transition point of glass like aluminum 2O3. Moreover, there in operation which suppresses generating of devitrification compared with aluminum 203. At less than 1 % of the ight, the effectiveness of the improvement in the transition point of glass is not seen, but if 6 % of the weight is seeded on the other hand, it remains as a non-dissolved component in melting glass. Therefore, 1 - 6 % of the weight 1 further 2.5 - 5.5% of the weight of the range is used suitably.

115] Improvement in weatherability is aimed at by making the content of

)2+aluminum2O3+ZrO2:SiO2+aluminum2O3+ZrO2 into 70.1 % of the weight or more. It is desirable to consider as 5 more % of the weight or more.

116] B-2O3: Although B-2 O3 is not an indispensable component, it is effective on a dissolution disposition. wever, if 5 % of the weight is exceeded, coefficient of thermal expansion will become small. Therefore, further 0 - 2 of the weight is used suitably zero to 5% of the weight.

117] Although Li2 O:Li2O is not an indispensable component, it is effective on a dissolution disposition. However, if 6 of the weight is exceeded, the transition point of glass will fall too much. Moreover, devitrification becomes easy to te place by the interaction with aluminum 2O3. Therefore, 0 - 1 % of the weight and further 0 - 0.5% of the weight of

range is used suitably.

)18] Although Na2 O:Na2O is not an indispensable component, it is effective also in making an expansion coefficient o be not only effective on a dissolution disposition, but increase. Furthermore, the volume resistivity of glass is raised the interaction with K2O. Moreover, unlike Li2O, it is [devitrification] lifting-easy with an interaction with minum 2O3, and does not carry out. However, if 10 % of the weight is exceeded, the transition point will fall too ich. Therefore, 0 - 10 % of the weight and further 4 - 7% of the weight of the range is used suitably.

)19] Although K2 O:K2O is not an indispensable component like Na2O, it is effective also in making an expansion efficient it to be not only effective on a dissolution disposition, but increase. Furthermore, the volume resistivity of iss is raised by the interaction with Na2O. Moreover, unlike Li2O, it is [devitrification] lifting-easy with an eraction with aluminum 203, and does not carry out. However, if 15 % of the weight is exceeded, the transition point ll fall too much. Therefore, 0 - 15 % of the weight and further 4 - 10% of the weight of the range is used suitably.

- 120] Li2 O+Na2 O+K2 O:Li2 O+Na2 O+K2O is related to especially the total quantity making an expansion efficient increase with regards to dissolution nature. At less than 6 % of the weight, an expansion coefficient becomes le total quantity small, and devitrification becomes easy to take place. On the other hand, if 19 % of the weight is ceeded, the transition point will fall or devitrification will become easy to take place. Therefore, 6 19 % of the light and further 9 15% of the weight of the range is used suitably.
- N21] Although MgO:MgO is not an indispensable component, it is effective in it being not only effective on a solution disposition, but getting the transition point. However, if 8 % of the weight is exceeded, devitrification will come easy to take place. Therefore, 0 8 % of the weight and further 0 6% of the weight of the range is used tably.
-)22] CaO:CaO is effective in it being not only effective on a dissolution disposition like MgO, but getting the nsition point. Less than 4 % of the weight is not enough as the effectiveness. On the other hand, if 8 % of the weight exceeded, devitrification will become easy to take place. Therefore, 4 8 % of the weight and further 4 7% of the ight of the range is used suitably.
- 123] Although SrO:SrO is not an indispensable component, it is effective in it being not only effective on a solution disposition, but getting the transition point. However, specific gravity becomes large while devitrification ll become easy to take place, if 4 % of the weight is exceeded. Therefore, 0 4% of the weight of the range is used tably.
- 124] BaO:BaO is effective on a dissolution disposition. However, less than 3 % of the weight is not enough as the ectiveness. On the other hand, specific gravity will become large if 12 % of the weight is exceeded. Therefore, 0 12 of the weight and further 4 9% of the weight of the range is used suitably.
-)25] MgO+CaO+SrO+BaO:MgO+CaO+SrO+BaO is related the dissolution disposition top of glass. At less than 10 of the weight, desired dissolution nature is not obtained with the total quantity. On the other hand, it will become easy devitrify if 19 % of the weight is exceeded. Therefore, 10 19 % of the weight and further 12 19% of the weight of range is used suitably.
- 126] TiO2: Although TiO2 is not an indispensable component, effectiveness is in the improvement in chemical rability. Since glass will color if 3 % of the weight is exceeded, it is not desirable. Therefore, 0 3 % of the weight 1 further 0 1% of the weight of the range is used suitably.
-)27] Although ZnO:ZnO is not an indispensable component, it is effective on a dissolution disposition. However, if 2 of the weight is exceeded, volatilization will shorten the life of a glass melting furnace greatly. Therefore, 0 2 % of weight and further 0 1% of the weight of the range is used suitably.
-)28] Although SO3+Sb2O3:SO3+Sb 2O3 is not an indispensable component, it is used as a clarifier. As the amount ed, 1 or less % of the weight is desirable.
-)29] In this invention, in order to adjust the permeability of glass and to raise the display contrast of PDP, oxides, ch as V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Mo, Ru, and Ce, may be added as a coloring component.
-)30] In order to make it match with expansion coefficients, such as a sealing frit used when manufacturing PDP, it is juired for the average expansion coefficient of 50-350 degrees C to be 75 95x10-7/degree C. The range of further 80 0x10-7/degree C is desirable. Moreover, in order to press down the heat shrink in heat treatment in the production press of PDP below to tolerance, 650 degrees C or more are required for the transition point, and its 660 degrees C or more are desirable.
-)31] Next, an example and the example of a comparison explain this invention.
- w materials for glass were prepared so that it might become the target system of Table 1 about an example glass mponent. At this time, Glauber's salt was used as a clarifier. The prepared batch was thrown into the crucible, and at 00 degrees C, it fused for 4 hours, and it is being begun to carry out back wash and cooled. Thus, the melting nperature (temperature with a viscosity of 102P) of the obtained glass sample, working temperature (temperature with iscosity of 104P), devitrification temperature, an expansion coefficient, and the transition point were measured.

 132] It was made for measurement of melting temperature and working temperature to be the following. Glass was t into the 70 cc platinum crucible, and it fused at 1600 degrees C, and considered as the measurement sample. This
- t into the 70 cc platinum crucible, and it fused at 1600 degrees C, and considered as the measurement sample. This nple was set in the sample reduction type elevated-temperature viscosity measuring device, the platinum ball was ng in the melting glass of a sample, when reducing a sample the whole container, the viscous drag concerning a tinum ball was measured as a load, and it asked for the viscosity in each temperature. The relation between nperature and viscosity was measured in the 900-1600-degree C temperature requirement.
- 133] It was made for measurement of devitrification temperature to be the following. 25g of glass grains which bund glass and stopped on the 1000-micrometer sieve through the 2830-micrometer sieve is measured, the boat made implatinum with width of face of 12mm, a die length [of 200mm], and a depth of 9mm is covered with the above-

ntioned glass grain, and it holds for 2 hours in the furnace by which a temperature setup was carried out so that it ght have a suitable temperature gradient for the die-length direction of a boat. After carrying out natural radiationnal pling of the platinum boat taken out from the furnace, the 50 times as many telescope as this was used, the glass on a tinum boat was observed, and it considered as devitrification temperature with the maximum temperature which ritrification has generated.

134] It was made for measurement of an expansion coefficient to be the following. The rod of the shape of a cylinder h a diameter [of 5mm] and a height of 15mm was produced, from 25 degrees C to the yield point of glass, aperature and the relation of the elongation of glass were measured and the expansion coefficient between 50 degrees and 350 degrees C was measured.

135] It was made for measurement of the transition point to be the following. The tangent was drawn before and 1111 ind the folding point of the beginning of the expansion curve at the time of expansion coefficient measurement, and 1121 intersection of two tangents was made into the transition point.

136] The measurement result of each property was shown in Table 1. As shown in Table 1, the melting temperature of h glass constituent of an example 1 - an example 6 is less than 1600 degrees C, and the relation between working a sperature (Tw) and devitrification temperature (Tl) is Tw-Tl>=15 degree C. Moreover, the transition point of glass s 660 degrees C or more, and the average expansion coefficient of 50-350 degrees C was 80 - 90x10-7/degree C. at is, these glass presentations had good matching with expansion coefficients, such as a sealing frit used at the time nanufacture of PDP, and it became clear that it was suitable as a glass substrate of displays, such as PDP. 371 In addition, the cable address of Table 1 and 2 is as follows.

W.F(network former) =SiO2+aluminum2O3+ZrO2R2 O=Li2 O+Na2 O+K2OR'O=MgO+CaO+SrO+BaO [0038] ble 1]

9=======[0039]

ible 2]

141] On the other hand, although devitrification temperature of specific gravity is low small to working temperature at presentation currently indicated by JP,9-301732,A and JP,9-301733,A, respectively, since melting temperature is orking temperature] 1200 degrees C or more at about 1700 degrees C, the glass of the example 3 of a comparison I the example 4 of a comparison is difficult melting by the dissolution furnace of a float glass process.

ffect of the Invention] Since the transition point is high, the glass constituent of this invention can control small the count of heat shrinks of the glass produced by heat treatment received by the PDP production process, when it uses as class substrate for PDP. For this reason, the thermal stability of the dimension of glass required for large-sized or high finition manufacture of PDP is securable. Moreover, the glass substrate which consists of a glass constituent of this rention has good thermal matching with members, such as a glass frit already used for manufacture of PDP since the ue of an expansion coefficient is predetermined within the limits, and PDP which is reliable by an airtight etc. can be unfactured.

143] Furthermore, since melting temperature, devitrification temperature, and working temperature are chosen as the eletermined range, the glass constituent of this invention can be fused without producing melting faults, such as vitrification object generation, with a float glass process, and can fabricate it to tabular.

anslation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-72472

(P2000-72472A)

(43) 公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

F I C 0 3 C 3/087 3/093 テーマコート* (参考) 4G062

5C040

H 0 1 J 17/16

審査請求 未請求 請求項の数5 OL(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-236971 (71)出願人 000004008 日本板硝子株式会社 (22)出願日 平成10年8月24日 (1998. 8. 24) 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 (72)発明者 小山 昭浩 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内 (72)発明者 吉井 哲朗 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内 (74)代理人 100069084 弁理士 大野 精市 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性ガラス組成物およびそれを用いたプラズマディスプレイパネル

(57)【要約】

【課題】 プラズマディスプレイパネル用のガラス基板 に適した歪点と膨張率を有するガラスで、フロート法に より溶解、成形できるガラス組成物はなかった。

「解決手段】 重量%で表示して下記の組成であり、SiO₂:50~54.9、Al₂O₃:10.5~18、ZrO₂:1~6、B₂O₃:0~3、Li₂O:0~1、Na₂O:0~10、K₂O:0~15、MgO:0~8、CaO:4~8、SrO:0~4、BaO:3~12、TiO₂:0~3、ZnO:0~2、SO₃+Sb₂O₃:0~1、SiO₂+Al₂O₃+ZrO₂:70.1以上、Li₂O+N₃2O+K₂O:6~19、MgO+CaO+SrO+BaO:10~19、かつ、50~350℃の平均膨張率が75~95×10⁻¹/℃、転移点が650℃以上、溶融温度が1600℃以下、失透温度が1135℃以下、失透温度が作業温度よりも低くしたガラス組成物。

FP03-0179 -0040-TD

'03, 10, 28

SEARCH REPORT

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で表示して下記の組成であり、

 $S i O_2 : 50 \sim 54.9$ $A l_2 O_3 : 10.5 \sim 18$

 $Z r O_2 : 1 \sim 6$ $B_2 O_3 : 0 \sim 3$ $L i_2 O : 0 \sim 1$ $N a_2 O : 0 \sim 1 0$ $K_2 O : 0 \sim 1 5$

MgO: 0~8 CaO: 4~8 SrO: 0~4 BaO: 3~12

 $T i O_2 : 0 \sim 3$ $Z n O : 0 \sim 2$

 $SO_3 + Sb_2O_3 : 0 \sim 1$

S i O₂ + A l₂ O₃ + Z r O₂: 70. 1以上

 $Li_2O+Na_0O+K_2O:6\sim19$

 $MgO+CaO+SrO+BaO:10\sim19$

かつ、 $50\sim350$ ℃の平均膨張率が $75\sim95\times10$ $^{-7}$ /℃、転移点が650℃以上である耐熱性ガラス組成物。

【請求項2】 溶融温度が1600℃以下、失透温度が 1135℃以下、失透温度が作業温度よりも低いことを 特徴とする請求項1に記載の耐熱性ガラス組成物。

【請求項3】 重量%で表示して下記の組成であり、

S i O_2 : 5 2. 5 \sim 5 4. 5 A I_2O_3 : 1 1. 0 \sim 1 5

 $Z r O_2 : 2. 5 \sim 5. 5$ $B_2 O_3 : 0 \sim 2$

Li₂O: $0\sim0$. 5 Na₂O: $4\sim7$

 $K_2O: 4\sim 10$

MgO: $0 \sim 6$

CaO: 4~7

SrO:0~4

 $BaO:4\sim9$

 $T i O_2 : 0 \sim 1$ $Z n O : 0 \sim 1$

 $SO_3 + Sb_2O_3 : 0 \sim 1$

SiO₂+Al₂O₃+ZrO₂:70.5以上

 $L_{i_2}O+N_{a_2}O+K_2O: 9\sim 15$

 $MgO+CaO+SrO+BaO: 12\sim19$

かつ、50~350℃の平均膨張率が80~90×10 - 7/℃、転移点が660℃以上であることを特徴とする 請求項1または2に記載の耐熱性ガラス組成物。

【請求項4】 比重を2.75以下としたことを特徴とする請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載の耐熱性ガラス組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載の耐熱性

2

ガラス組成物からなる基板を有するプラズマディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、建築用の窓ガラスとして用いられるソーダライムシリカ組成のガラスと同程度の膨張率と、そのガラスが有する転移点より高い転移点を有する耐熱性のガラス組成物に関し、液晶ディスプレイパネル、エレクトロルミネッセンスディスプレイパネル、プラズマディスプレイパネル(以下PDPという)、フィールドエミッションディスプレイパネルおよび蛍光表示管等の表示装置等のガラス基板、特にPDP用の基板として好適に用いられるガラス組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】表示装置に用いられるガラス基板の組成は、表示装置の形式に応じて種々の組成物が開示されている。PDPは大面積で直視型の壁掛けハイビジョンTV用表示装置として注目されており、PDP用のガラスをがは、従来一般建築用のソーダライムシリカ組成のガラス板が用いられてきた。PDPの製造工程では、ガラス基板上への電極の焼き付け、誘電体の形成、隔壁の形成および蛍光体の形成等を行う工程で、500~600℃の範囲の高温の熱処理がなされる。

【0003】これらの熱処理工程で発生するガラス基板

の熱収縮は、次工程で表示のパターンを合わせる際、また表側のガラス基板と裏側のガラス基板とを張り合わせる際の位置ずれの原因となる。このため、大型もしくは高精細のPDPを製造するには、ガラス基板の熱収縮率30の値、およびそのばらつきを管理することが必要である。さらに上記の熱処理には、絶縁ペースト、シーリングフリット等が用いられるので、ガラス基板はこれらと熱膨張率がマッチングすることが要求される。このため、ガラス基板の50~350℃の平均熱膨張率は、75~95×10⁻⁷/℃程度、好ましくは80~90×10⁻⁷/℃が要求される。熱処理によるガラスの寸法の収縮を小さくするには、転移点の高いガラスを使用する必要がある。

【0004】液晶表示装置に用いられる無アルカリガラ 40 ス基板は、高い転移点を有するが膨張率が小さいため、PDPの用途には適さない。一方、従来用いられてきた上記ソーダライムシリカ組成のガラスは、大面積のガラス板を大量安価に製造できるフロート法(溶解ガラスを 錫浴上に流し込んで板状に成形する方法)で製造されて おり、膨張率の値はPDP用の要求を満たすが、転移点は550℃程度であり、500~600℃の熱処理を行うと大きな熱収縮を生じ、大型もしくは高精細のPDP には必ずしも適しているとは言えない。ガラス転移点が PDP製造時の熱処理温度よりも50℃以上高いこと

50 は、熱変形が起こりにくいからである。

【0005】上記の問題点を解決するために、特開平9 -255355号公報、特開平9-255356号公 報、特開平9-301732号公報および特開平9-3 01733号公報には、転移点が660℃以上で膨張率 がPDPの用途に適したガラス組成物が開示されてい る。

【0006】特開平9-255355号公報や特開平9 - 255356号公報に開示されているガラスは、Si O₂ が少なくアルカリ土類酸化物が多いため、失透温度 が作業温度よりもかなり高くフロート法による成形が難 しく、かつ、比重が3.0を越えているためPDP用基 板としては実用的ではない。また、特開平9-3017 32号公報や特開平9-301733号公報に開示のガ ラスは比重が軽く、失透温度は転移点より低いものの、 溶融温度が1700℃に近く、作業温度が1200℃以 上であるため、フロート法で溶融、成形するのは困難で ある。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のガラ ス組成物が有する問題点を解決するために得られたもの であり、フロート法による溶融、成形に適しかつ、とり わけPDP用に適した耐熱性と膨張率を有するガラス組 成物を得ることを課題とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】請求項1は、重量%で表 示して下記の組成であり、

 $S i O_2 : 50 \sim 54.9$ A $l_2 O_3 : 10.5 \sim 18$

 $Z r O_2 : 1 \sim 6$

 $B_2 O_3 : 0 \sim 3$

 $L_{i_2}O:0\sim 1$

 $Na_2O:0\sim 10$

 $K_2O:0\sim 15$

 $MgO:0\sim8$

CaO: 4~8

 $SrO:0\sim4$ BaO: 3~12

 $T i O_2 : 0 \sim 3$

 $ZnO:0\sim2$

 $SO_3 + Sb_2O_3 : 0 \sim 1$

SiO₂+Al₂O₈+ZrO₂:70.1以上

 $L_{i_2}O+Na_1O+K_2O:6\sim19$

 $MgO+CaO+SrO+BaO:10\sim19$

かつ、50~350℃の平均膨張率が75~95×10 - ¹/℃、転移点が650℃以上である耐熱性ガラス組成 物である。

【0009】請求項2は、請求項1において、ガラスの 溶融温度が1600℃以下、失透温度が1135℃以 下、失透温度が作業温度よりも低いことを特徴とする。 【0010】請求項3は、請求項1または2において、

重量%で表示して下記の組成であり、

 $SiO_2:52.5\sim54.5$

 $A l_2 O_3 : 11. 0 \sim 15$

 $Z r O_2 : 2. 5 \sim 5. 5$

 $B_2 O_3 : 0 \sim 2$

(3)

 $L_{i_2}O:0\sim0.5$

Na2O: 4~7

K₂O:4~10

 $MgO:0\sim6$

10 CaO: 4~7

SrO:0~4

BaO: 4~9

 $T i O_2 : 0 \sim 1$ $ZnO:0\sim1$

 $SO_3 + Sb_2O_3 : 0 \sim 1$

SiO₂+Al₂O₃+ZrO₂:70.5以上

 $L_{i_2}O+N_{a_2}O+K_2O: 9\sim 1.5$

 $MgO+CaO+SrO+BaO: 12\sim19$

かつ、50~350℃の平均膨張率が80~90×10 20 - 1/℃、転移点が660℃以上であることを特徴とす

【0011】請求項4は、請求項1~3のいずれかにお いて、比重を2.75以下としたことを特徴としてい

[0012]

【発明の実施の形態】本発明における組成限定理由は以 下の通りである。

SiO₂:SiO₂はガラスのネットワークフォーマーで ある。50重量%未満ではガラスの転移点が低くなる。

30 一方、55重量%以上では熔解性が悪くなりフロート法 での成形が困難になる。従って50~54.9重量%、 さらには52.5~54.5重量%の範囲が好適に用い られる。

【0013】 A l₂O₅: A l₂O₅はガラスの転移点を上 げるのに有効な成分である。10.5重量%未満ではガ ラスの転移点が低下し、一方18重量%を越えると失透 が起こりやすくなる。従って10.5~18重量%、さ らには11~15重量%の範囲が好適に用いられる。

【0014】ZrO2:ZrO2はAl2O3と同様にガラ

40 スの転移点を上げるのに有効な成分である。また、A 1 2 Oaに比べて失透の発生を抑える作用がある。1重量% 未満ではガラスの転移点の向上の効果が見られず、一方 6 重量%を越えると溶融ガラス中に未溶解成分として残 存する。従って1~6重量%、さらには2.5~5.5 重量%の範囲が好適に用いられる。

 $[0\ 0\ 1\ 5]$ S i O₂ + A l₂ O₃ + Z r O₂ : S i O₂ + A l₂ O₃ + Z r O₂ の含有量を 7 0. 1 重量%以上とす ることにより耐候性の向上をはかる。さらには70.5 重量%以上とするのが好ましい。

50 【0016】B₂O₃: B₂O₃は必須成分ではないが、熔

解性向上に有効である。しかし、5重量%を越えると熱 膨張率が小さくなる。従って0~5重量%、さらには0 ~2重量%が好適に用いられる。

【0017】 $Li_2O:Li_2O$ は必須成分ではないが熔解性向上に有効である。しかし、 $1重量%を越えるとガラスの転移点が低下しすぎてしまう。また、<math>Al_2O_3$ との相互作用で失透が起こりやすくなる。従って $0\sim1$ 重量%、さらには $0\sim0.5$ 重量%の範囲が好適に用いられる。

【0018】 Na2O: Na2Oは必須成分ではないが熔解性向上に有効なだけでなく、膨張率を増加させるのにも有効である。さらに K_2O との相互作用によりガラスの体積抵抗を向上させる。また、 Li_2O とは異なり Al_2O 。との相互作用により失透を起こし易くすることはない。しかし、 $10重量%を越えると転移点が低下しすぎる。従って<math>0\sim10重量%$ 、さらには $4\sim7重量%$ の範囲が好適に用いられる。

【0019】K2O: K2OはNa2Oと同様に必須成分ではないが熔解性向上に有効なだけでなく、膨張率を増加させるのにも有効である。さらにNa2Oとの相互作用によりガラスの体積抵抗を向上させる。また、Li2Oとは異なり、Al2O2との相互作用により失透を起こし易くすることはない。しかし、15重量%を越えると転移点が低下しすぎる。従って0~15重量%、さらには4~10重量%の範囲が好適に用いられる。

【0020】 Li2O+Na2O+K2O: Li2O+Na2O+K2O: Li2O+Na2O+K2Oは熔解性に関係し、その合計量は特に膨張率を増加させることと関係する。合計量が6重量%未満では、膨張率が小さくなり、失透が起こりやすくなる。一方19重量%を越えると転移点が低下するか、もしくは失透が起こりやすくなる。従って6~19重量%、さらには9~15重量%の範囲が好適に用いられる。

【0021】MgO: MgOは必須成分ではないが熔解性向上に有効であるばかりでなく、転移点を上げるのに有効である。しかし、8重量%を越えると失透が起こりやすくなる。従って0~8重量%、さらには0~6重量%の範囲が好適に用いられる。

【0022】CaO: CaOはMgOと同様に熔解性向上に有効であるばかりでなく、転移点を上げるのに有効である。4重量%未満ではその効果が十分ではない。一方、8重量%を越えると失透が起こりやすくなる。従って4~8重量%、さらには4~7重量%の範囲が好適に用いられる。

【0023】SrO:SrOは必須成分ではないが熔解性向上に有効であるばかりでなく、転移点を上げるのに有効である。しかし、4重量%を越えると失透が起こりやすくなるとともに比重が大きくなる。従って0~4重量%の範囲が好適に用いられる。

【0024】BaO: BaOは熔解性向上に有効である。しかし、3重量%未満ではその効果は十分ではな

3

い。一方、12重量%を越えると比重が大きくなる。従って0~12重量%、さらには4~9重量%の範囲が好適に用いられる。

【0025】MgO+CaO+SrO+BaO:MgO+CaO+SrO+BaOはガラスの熔解性向上と関係する。合計量で10重量%未満では所望の熔解性が得られない。一方、19重量%を越えると失透し易くなる。従って10~19重量%、さらには12~19重量%の範囲が好適に用いられる。

10 【0026】 TiOz: TiOzは必須成分ではないが化学的耐久性向上に効果がある。3重量%を越えるとガラスが着色するので好ましくない。従って0~3重量%、さらには0~1重量%の範囲が好適に用いられる。

【0027】ZnO: ZnOは必須成分ではないが熔解性向上に有効である。しかし、2重量%を越えると、揮発が大きくガラス溶融炉の寿命を短くする。従って0~2重量%、さらには0~1重量%の範囲が好適に用いられる。

【0028】 SO₃ + S b₂O₃: SO₃ + S b₂O₃ は必須 20 成分ではないが清澄剤として用いられる。使用量として は1重量%以下が好ましい。

【0029】本発明においては、ガラスの透過率を調整 し、PDPの表示コントラストを上げるために、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Ce等の酸化物を着色成分として添加しても良い。

【0030】PDPを製造するときに用いるシーリングフリット等の膨張率とマッチングさせるために、50~350℃の平均膨張率が75~95×10⁻⁷/℃であることが必要である。さらには80~90×10⁻⁷/℃の範囲が好ましい。またPDPの製造工程中の熱処理での熱収縮を許容範囲以下におさえるために、転移点は650℃以上が必要であり、660℃以上が好ましい。

【0031】次に、本発明を実施例と比較例により説明する。

実施例

ガラス成分を表1の目標組成となるようにガラス原料を 調合した。このとき清澄剤としてボウ硝を用いた。調合 したバッチをルツボに投入し、1600℃で4時間溶融 した後流し出して冷却した。このようにして得られたガ クス試料の溶融温度(粘度10°ポアズの温度)、作業 温度(粘度10°ポアズの温度)、失透温度、膨張率、 転移点を測定した。

【0032】溶融温度および作業温度の測定は以下のようにした。70ccの白金ルツボにガラスを入れて1600℃で溶融して測定サンプルとした。このサンプルを試料引き下げ式高温粘度測定装置にセットして、試料の溶融ガラス中に白金球をつるし、容器ごと試料を引き下げるときに白金球にかかる粘性抵抗を荷重として測定し、各温度での粘度を求めた。900~1600℃の温

50 度範囲で温度と粘度の関係を測定した。

【0033】失透温度の測定は以下のようにした。ガラ スを粉砕して2830 μ mのフルイを通り1000 μ m のフルイ上に留まったガラス粒25gを計り取り、幅1 2mm、長さ200mm、深さ9mmの白金製ポートに 上記ガラス粒を敷き詰め、ボートの長さ方向に適当な温 度勾配を持つように温度設定された炉内で2時間保持す る。炉から取り出した白金ボートを自然放冷させた後 に、白金ボート上のガラスを50倍の望遠鏡を用いて観 察し、失透が発生している最高温度を持って失透温度と した。

【0034】膨張率の測定は以下のようにした。直径5 mm、高さ15mmの円柱状のロッドを作製し、25℃ からガラスの降伏点まで、温度とガラスの伸びの関係を 測定し、50℃から350℃の間の膨張率を測定した。 【0035】転移点の測定は以下のようにした。膨張率 測定時の膨張曲線の最初の屈曲点の前後で接線を引き、 2本の接線の交点に相当する温度を転移点とした。

【0036】各特性の測定結果を表1に示した。表1か

ら分かるように、実施例1~実施例6のガラス組成物は いずれも、溶融温度は1600℃未満であり、作業温度 (Tw) と失透温度 (Tl) との関係は、Tw-Tl≥15 ℃である。また、ガラスの転移点は660℃以上であ り、50~350℃の平均膨張率は80~90×10⁻⁷ ∕℃であった。 すなわちこれらのガラス組成は、 PDP の製造時に用いるシーリングフリット等の膨張率とのマ ッチングがよく、PDP等の表示装置のガラス基板とし て適していることが判明した。

10 【0037】なお、表1および表2の略号は以下の通り である。

N. W. F $(\lambda_{y} + D - D) = S i O_2 + A l_2$ $O_3 + Z r O_2$

 $R_2 O = L i_2 O + N a_2 O + K_2 O$

R'O=MgO+CaO+SrO+BaO

[0038]

【表1】

項目	実施例					
	1	2	3	4	5	6
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	1587	1562	1562	1583	1592	1564
作業温度(℃)	1156	1147	1163	1164	1180	1164
転移点(℃)	671	669	683	687	669	685
失透温度(℃)	1112	1110	1113	1115	1102	1121
膨張率(×10 ⁷ /℃)	86. 4	88. 3	85. 9	82.6	88. 0	84. 6
比重(g/m²)	2. 71	2. 74	2. 72	2. 74	2. 71	2. 73
SiO ₂	53. 5	53. 0	54. 0	53. 0	54. 0	54. 0
Al ₂ O ₃	14.0	13. 0	13. 0	13. 0	12. 0	13. 0
ZrO ₂	3. 0	5. 0	5. 0	5. 0	5. 0	4. 0
B ₂ O ₃	0.0	0. 0	0. 1	0.0	0. 0	0.0
Li ₂ O	0. 1	0. 0	0.0	0.0	0. 0	0.0
Na ₂ O	5. 4	6. 0	5. 5	5. 0	4. 5	5. 0
K₂ O	5. 0	5. 5	5. 5	6. 0	7. 5	5. 0
MgO	3. 5	2. 5	4. 0	2.0	5. 0	4. 4
CaO	4. 0	4. 0	4. 4	6. 0	4. 0	4.5
SrO	3. 5	4. 0	3. 5	3. 5	1. 0	4.0
BaO	8. 0	7. 0	5. 0	6. 4	7. 0	6.0
T i O ₂	0. 0	0. 0	0. 0	0.1	0.0	0.0
ZnO	0. 0	0. 0	0.0	0. 0	0. 0	0. 1
N. W. F	70. 5	71. 0	72.0	71. 0	71. 0	71.0
R₂ O	10.5	11. 5	11. 0	11. 0	12. 0	10. 0
R'O	19. 0	17. 5	16.9	17. 9	17. 0	18. 9

[0039]

【表2】

比較例1 比較例2 比較例3 比較例4

9					10
溶融温度(℃)	1222	1256	1690	1663	
作業温度(℃)	924	951	1220	1203	
転移点(℃)	666	670	675	660	
失透温度(℃)	1321	1265	1197	1188	
膨張率(×10 ⁷ /℃)	82. 0	87. 0	87. 0	81.0	
比重(g/m²)	3. 05	3. 42	2. 42	2. 50	
SiO ₂	43. 0	37. 0	62. 8	63.4	
A l ₂ O ₃	9. 0	12.0	16. 5	7. 9	
ZrO2	0. 0	0.0	0. 0	0.0	
B ₂ O ₃	0. 0	0.0	0.0	0.0	
L i 2 O	0.0	0.0	0. 0	0.0	
Na2O	1. 0	1.0	6. 7	1. 9	
K₂ O	0. 0	0.0	10. 2	13. 2	
MgO	7. 5	5. 0	3. 4	3.8	
CaO	7. 5	5. 0	0.3	7.8	
SrO	16. 0	20.0	0.0	0.8	
ВаО	16. 0	20.0	0.0	1. 2	
T i O ₂	0. 0	0.0	0.0	0.0	
ZnO	0.0	0. 0	0.0	0.0	
N. W. F	52. 0	49. 0	79. 3	71.3	
R ₂ O	1. 0	1.0	16. 9	15. 1	
R'O	47. 0	50. 0	3. 7	13.6	

#### 【0040】比較例

表2に示した比較例1~比較例4のガラス組成物を実施例と同様の方法で作製し、得られたガラス試料の溶融温度、作業温度、失透温度、転移点、熱膨張率を測定した。各特性は実施例と同じ方法で測定した。比較例1および比較例2のガラスは、それぞれ特開平9-255355号公報および特開平9-255356号公報に開示されている組成であり、作業温度に対して失透温度が200℃以上も高く、失透しやすいガラスであり、フロート法で溶融、成形することが困難なガラスであることが分かった。また、比重が3.0を越えており、軽量化が要求されるPDP用のガラスとして好ましくないことが分かった。

【0041】一方比較例3および比較例4のガラスは、それぞれ特開平9-301732号公報および特開平9-301733号公報に開示されている組成で、作業温度に対して失透温度が低く比重も小さいものの、溶融温

度が1700℃近くで、作業温度が1200℃以上のためフロート法の溶解窯では溶融が困難である。

### [0042]

【発明の効果】本発明のガラス組成物は転移点が高いので、PDP用のガラス基板として用いたとき、PDP製 30 造工程で受ける熱処理によって生じるガラスの熱収縮量を小さく抑制できる。このため大型あるいは高精細のPDPの製造に必要なガラスの寸法の熱安定性を確保できる。また本発明のガラス組成物からなるガラス基板は、膨張率の値が所定範囲内であるため、PDPの製造にすでに用いられてるガラスフリット等の部材との熱的マッチングがよく、気密等で信頼性のあるPDPを製造できる。

【0043】さらに、本発明のガラス組成物は、溶融温度、失透温度、作業温度が所定範囲に選ばれているので、フロート法で失透物生成などの溶融欠点を生ずることなく溶融でき、それを板状に成形することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 弘之

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

12

Fターム(参考) 4G062 AA18 BB01 DA06 DB04 DC01

DC02 DC03 DD01 DE01 DE02

DEO3 DF01 EA01 EA02 EB01

EB02 EB03 EC01 EC02 EC03

EDO1 EDO2 EDO3 EEO3 EFO1

EFO2 EFO3 EGO3 EGO4 FA01

FB01 FB02 FB03 FC03 FD01

TBOT TBOZ TBOS TCOS TBOT

FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01

FK01 FL01 GA01 GA10 GB01

GB02 GC01 GD01 GE01 HH01

HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01

JJ03 JJ04 JJ05 JJ07 JJ10

KK01 KK03 KK05 KK07 KK10

MM27 NN30 NN31

5C040 GA09 JA40 KA10 KB11 MA22

MA25